Über die Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin und Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Salo Aschkenasi

aus **Warschau.**

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und **Hantzsch.**

Leipzig, den 2. August 1910.

Der Procancellar.
Rohn.

Meiner Mutter.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

erlaube ich mir an dieser Stelle für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu besonderem Danke bin ich auch

Herrn Privatdozent Dr. G. Heller

verpflichtet, der mir die Anleitung zu dieser Arbeit gab und mich bei derselben durch seine Ratschläge in liebenswürdigster Weise unterstützte.

Inhalt.

Seite

Einleitung 9

Die Einwirkung von Dichloressigsäure auf p-Anisidin 10

Die Einwirkung von Dichloressigsäure auf v-m-Xylidin 14

Die Einwirkung von Dichloressigsäure auf o-Toluidin 20

Die Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin 27

Die Einwirkung von Glyoxylsäure auf Anilin 32

Die Einwirkung von Dichloressigsäure auf vic. o-Xylidin, 1,24 o-Xylidin und Phenylen-Diamin 35

Theorie des Indoxylringschlusses 40

Die Einwirkung von Dichloressigsäure auf ψ-Cumidin 44

Die Einwirkung von as-Dichloraceton auf aromatische Basen . . . 47

Einleitung.

Anilin und seine Homologen geben bei der Kondensation mit Dichloressigsäure mehrere Arten von Verbindungen, die G. Heller[1]) in seiner letzten Veröffentlichung über diesen Gegenstand nach dem bis dahin von ihm gelieferten Material in einem Schema zusammengestellt hat.

Vorher hatte G. Heller,[2]) im Anschluß an Arbeiten von P. J. Meyer[3]) und C. Duisberg[4]) über die Reaktionen des o- und p-Toluidins, dieses sowie namentlich das Anilin zur Untersuchung herangezogen und das verschiedene Verhalten dieser drei Basen gegenüber Dichloressigsäure auf Grund einer Molekularschwingungstheorie erklärt.[5])

Als letzter hat J. Ostromisslensky[6]) sich diesen Untersuchungen zugewandt.

Es war Gegenstand vorliegender Arbeit, einerseits die Resultate der Literatur zu ergänzen, andererseits die Kondensationen weiterer Homologen und Derivate des Anilins mit Dichloressigsäure zu studieren.

---

[1]) Ann. **358,** 353 (1907).
[2]) Ann. **332,** 247 (1904).
[3]) Berl. Ber. **16,** 925, 2261 (1883).
[4]) Berl. Ber. **18,** 190 (1885).
[5]) Ann. **332,** 248, 286 (1904).
[6]) Berl. Ber. **40,** 4972 (1907); **41,** 3019, 3029 (1908).

Die Einwirkung von Dichloressigsäure auf p-Anisidin.

Aus dem nach der Vorschrift G. Hellers[1]) berechneten Ansatz (3,66 g mit konz. Kalilauge neutralisierte Dichloressigsäure, 10 g Natriumacetat, 30 g Wasser und 6,3 g Anisidin) schied sich nach Erhitzen mit Rückflußkühler am Wasserbad während 24 Stunden ein dickes Öl ab, welches als eine Säure charakterisiert werden konnte.

Bei den ersten Versuchen wurde das Reaktionsprodukt in verdünnter Natronlauge gelöst, eine Trübung unverbrauchter Base mit Äther ausgeschüttelt, und aus der stark verdünnten Lösung mit Salzsäure die neue Verbindung in gelben Flocken gefällt. Die Löslichkeitsversuche zeigten, daß das vorliegende Produkt noch nicht einheitlich war: in Aceton konnte bei einem Reagenzglasversuche nur ein Teil in Lösung gebracht werden, während der Rückstand selbst in der Hitze nicht aufgenommen wird.

Diese Reinigungsmethode versagt, wenn wir die Gesamtmenge nach ihr bearbeiten wollen; es geht dann so ziemlich alles in Lösung. Bessere Resultate erzielte ich, nachdem ich aus der ersten alkalischen Lösung nach Abdampfen des Äthers eine Verunreinigung mit $Ba(OH)_2$ gefällt hatte. Das nunmehr aus der weiter verdünnten Lösung mit Salzsäure ausgeschiedene Produkt konnte mit Aceton behandelt werden. Der Rückstand gibt aus Methylalkohol glitzernde (mikroskopische) verwachsene Blättchen. Smp. 201—202°.

0,0761 g gaben 14,7 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{16}H_{18}O_4N_2$: Ber. N 9,27%
Gef. N 9,61%.

[1]) Ann. **332**, 268 (1904).

Doch war die Ausbeute so schlecht, daß ein besserer Weg gesucht werden mußte. Schließlich gelang mir die Reinigung gut und mit annehmbarer Ausbeute folgendermaßen: Das Anfangsprodukt wurde 24 Stunden lang in der Kälte der Einwirkung von Äther überlassen. Nunmehr konnte durch wiederholtes Verreiben mit Chloroform ein fast farbloser kristallinischer Körper (ungefähr 1 g Ausbeute aus 6,3 g Base) erhalten werden, der aus Methylalkohol in seidenglänzenden Blättchen kristallisierte. Smp. 202—203°.

Konstitution.

Wenn man die Substanz mit verdünnter HCl behandelt, so entsteht ein schwerlösliches salzsaures Salz.

Am besten löst man die kristallisierte Säure in 50%iger Essigsäure und erhält nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure deutliche Nadeln, die oft Rosetten bilden. Smp. 215°.

0,4 g Substanz werden in 0,8 g Essigsäure gelöst und 3 g konz. HCl in Portionen während 24 Stunden zugegeben.

Das Salz wurde über Alkali im Vakuum getrocknet und nachher aus wässriger Lösung nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure AgCl gefällt.

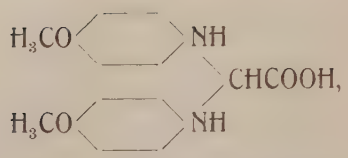
0,1401 g Salz gaben 0,0594 g AgCl.

$C_{16}H_{18}O_4N_2HCl$: Ber. Cl 10,49%
Gef. Cl 10,48%.

Aus dem Salz wird durch Behandeln mit Natriumacetatlösung die freie Säure unverändert zurückerhalten. Sie läßt sich nicht diazotieren und wahrscheinlich auch nicht benzoylieren.

Verreibt man das nach Schotten-Baumann zu einer alkalischen Lösung zugesetzte Benzoylchlorid, so erhält man erst nach einigen Tagen eine gelbliche ölige Substanz, die nach wochenlangem Stehen wohl fest wird, aber nicht kristallinisch erhalten werden konnte.

Man muß der Säure die Konstitution einer Di-p-anisidoessigsäure zuschreiben:



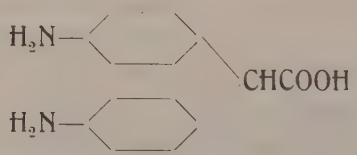
sie bildet zwar das salzsaure Salz, läßt sich aber nicht weiter umlagern.

0,1 g Base wurden in 1,2 g verdünnter Salzsäure gelöst und mit 2,5 g rauchender am Wasserbade mit Rückflußkühler fünf Stunden lang erwärmt. Die Imidosäure konnte unverändert zurückgewonnen werden.

Die Darstellung dieser Verbindung wurde an erster Stelle beschrieben, weil dieser Typus bei den anderen Kondensationsprodukten nicht beobachtet werden konnte, für viele von ihnen aber als erste Reaktionsphase vorauszusetzen ist.

Es blieb noch übrig, die geringe Ausbeute bei der obigen Reaktion aufzuklären. Daß alles para-Anisidin aufgebraucht war, zeigte die Tatsache, daß bei einer Wasserdampfdestillation des ursprünglich erhaltenen Gemisches nichts überging. Aus dem ersten Chloroformfiltrat konnte mit absolutem Alkohol eine rote Fällung erzielt werden. Die erhaltene Substanz ließ sich nicht kristallinisch darstellen. Möglicherweise liegt ein Oxindolderivat vor, wie eines später beim ψ-Cumidin beschrieben werden soll. Doch führte die weitere Oxydation nicht zu einem Isatinkörper.

Es sollen nun drei Kondensationsprodukte beschrieben werden, die dem Typus



entsprechen.

Wir müssen sie uns aus den Analogen der Di-p-anisidoessigsäure durch die „Hofmannsche Umlagerung“ gebildet denken.

Für das entsprechende Produkt aus p-Xylidin konnte G. Heller[1]) diese Struktur durch Darstellung eines Farbstoffes beweisen, hier gelang dies auch bei dem aus Anilin erhaltenen Körper, während bei den aus m-Xylidin und o-Toluidin dargestellten Diamidosäuren Schwierigkeiten auftraten.

Einwirkung von Dichloressigsäure auf m-Xylidin.

9,75 g Dichloressigsäure, mit 50prozentiger Kalilauge genau neutralisiert, werden mit 10,5 g Natriumacetat vermengt und so viel Wasser zugegeben, daß die Lösung 73,5 g wog. Nach Zusatz von 18,6 g Xylidin wurde 24 Stunden am Wasserbad mit Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist zum Teil kristallinisch, die größere Menge bildet aber rote Klumpen. Die abgesaugte, mit Wasser gewaschene Substanz wurde auf Tontellern abgepreßt, getrocknet, hierauf mit Äther geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Dadurch wurde die unverbrauchte Base in Lösung gebracht, die Substanz konnte in feinkristallinischer Form abfiltriert werden; beim Waschen mit Alkohol wurde auch ihre rote Färbung etwas vermindert (Ausbeute 11,5 g). Durch Umkristallisieren aus Alkohol, in dem die Säure in der Hitze nicht unbeträchtlich löslich ist, kann sie nicht farblos erhalten werden. In heißem Natron ziemlich leicht löslich, in Chloroform, Benzol und Toluol dagegegen schwer. Aus letzterem kann man zwar ein farbloses Produkt erhalten, doch ist wegen der geringen Löslichkeit ein solches Verfahren sehr umständlich. Während durch Umkristallisieren aus Alkohol der Smp. nicht verbessert wurde (234°), erhielt ich aus einem Gemisch von Alkohol und Toluol einen feinkörnigen, allerdings noch blaßrosa gefärbten Körper, mit dem, wie wir bald sehen werden, richtigen Smp. 241°.

[1]) Ann. **358**, 371 (1907).

Einwirkung von Glyoxylsäure auf vic. m-Xylidin.

Dieselbe Substanz kann in reinem Zustand viel leichter erhalten werden, wenn nach G. Heller[1]) die essigsaure Lösung der Basis mit einer nach Döbner[2]) dargestellten Glyoxyllösung versetzt wird. Man erhält die Substanz farblos und kristallinisch, wenn man zu der ursprünglich stark eisessighaltigen Lösung langsam Wasser zugibt.

Die Löslichkeitsverhältnisse liegen hier etwas anders, weshalb die Identität mit dem vorhin beschriebenen Körper zuerst fraglich erschien. Zur Umkristallisation wurde Alkohol verwendet. Die Substanz schmilzt bei 241° unter schwacher Gasentwickelung und sintert einige Grad nachher. Die Produkte beider Reaktionen bilden in gleicher Weise bei vorsichtiger Kristallisation aus Alkohol rosettenbildende Nadeln. Die rote Färbung des ersten beruht auf einer geringen, leicht oxydablen Verunreinigung.

Analyse.

0,1536 g Subst. gaben 13,2 ccm N (15°, 733 mm),
0,1697 g „ „ 0,4488 g CO_2; 0,1123 g H_2O.

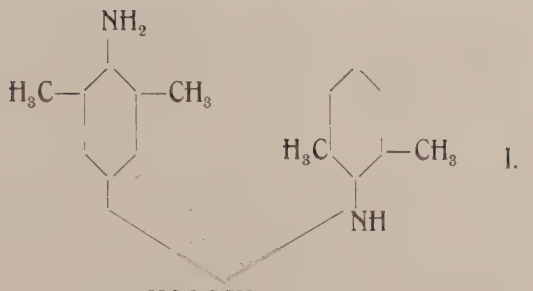
$C_{18}H_{22}O_2N_2$: Ber. N 9,39% C 73,13% H 7,43%
Gef. 9,60% 72,43% 7,35%.

Die Substanz ist in NaOH löslich, ebenso in verdünnten Säuren. Es liegt nicht etwa ein Analogon des anilglyoxylsauren Anilins vor, wie es G. Heller an eben zitierter Stelle erhalten. Ein solches müßte, in Soda gelöst, ein Mol. Xylidin abspalten. Eine solche Probe wurde mit Äther ausgeschüttelt, letzterer abgetrennt und mit alkoholischer Salzsäure versetzt, ohne eine Trübung (von etwaigem salzsauren Xylidin) zu erhalten.

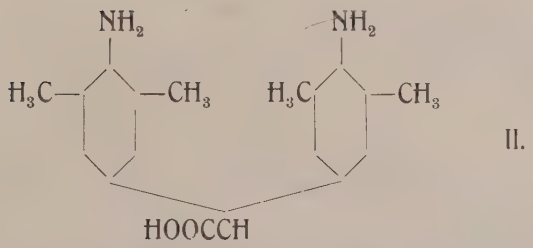
Es bleiben nur noch zwei Möglichkeiten:

---

[1]) Ann. **332,** 277 (1904).
[2]) Ann. **311,** 130 (1900).



I.



II.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. HCl konnte keine Veränderung (Umlagerung) hervorgerufen werden; die Fällung mit Natriumacetat schmilzt wieder bei 241°, welche Tatsache für II spricht.

Benzoylierung.

Die Säure wurde einerseits nach Schotten-Baumann, andererseits in Pyridin benzoyliert; die Produkte der beiden Reaktionen sind verschieden.

(Schotten-Baumannsche Reaktion.)

Wie üblich wurde die stets alkalische Lösung mit Benzoylchlorid zur milchigen Trübung verrieben; nach mehrstündigem Stehen das Natriumsalz abfiltriert, gut gewaschen und dann in heißem Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure die freie Säure flockig, farblos gefällt. Letztere ist in kaltem Alkohol und ebenso in Aceton löslich, schwer in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Eine alkoholische Lösung wurde mit Toluol versetzt, der Alkohol bis zum Auftreten einer Trübung verjagt,

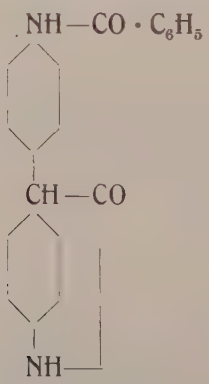
beim Kaltwerden bildet sich eine kristallinische Abscheidung, die gegen 190° sintert, dann wieder fest wird und gegen 272° unter Gasentwickelung schmilzt. Es liegt die dibenzoylierte Säure vor.

0,1183 g Subst. gaben 5,5 ccm N (14°, 763 mm).
0,1964 g „ „ 0,5423 g CO_2; 0,1066 g H_2O.

$C_{32}H_{30}N_2O_4$: Ber. N 5,53%; C 75,89%; H 5,97%
Gef. 5,55%; 75,31%; 6,03%.

Nach dem negativen Verhalten der Di-p-anisidoessigsäure bei dieser Reaktion darf man annehmen, daß eine Verbindung von der Formel I einen solchen Dibenzoylkörper nicht liefern könnte.

Auch das Produkt der Benzoylierung in Pyridin kann als ein Beitrag zur Konstitutionsbestimmung angesehen werden. Seine Unlöslichkeit in Alkali und Mineralsäure spricht im Verein mit dem Analysenresultat für die Annahme einer betainartigen Bindung, entsprechend der Formel



0,1014 g Subst. gaben 6,8 ccm N (19°, 741 mm).

$C_{25}H_{24}O_2N_2$: Ber. N 7,31%; Gef. N 7,63%.

Alkoholisches Kali müßte die betainartige Bindung lösen, wobei sich ein wasserlösliches Salz bilden würde.

2 g Kali wurden in 15 g Alkohol unter Erhitzen am Rückflußkühler gelöst, worin dann 0,5 g der Substanz mehrere Stunden gekocht wurden. Das gebildete Salz geht zum größeren Teil in Lösung, nach Wasserzusatz und Alkoholabdampfen bildet sich eine weiße, sich zusammenballende Trübung, die beim weiteren Erhitzen kristallinisch wird. Gut ausgewaschen wird das K-Salz in heißem Wasser gelöst, mit verdünnter HCl wird die Benzoylsäure gefällt.

Diese Tendenz der Di-vic.-m-Xylidinessigsäure zu einer betainartigen Ringschlußbildung tritt noch klarer zutage bei einem Versuche die Säure zu verestern.

(Einwirkung von alkoholischer Salzsäure.)

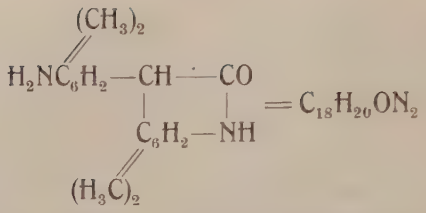
1 g Säure, 2 g absoluter Alkohol und 3 g alkoholische Salzsäure werden am Rückflußkühler vier Stunden lang erhitzt. Die nunmehr klare Lösung wird mit Wasser und Soda zur ständigen alkalischen Reaktion versetzt, die gebildete Trübung mit Äther ausgeschüttelt, wobei ein Teil (A) zurückbleibt. Die ätherische Lösung wird getrocknet und eingedampft (Subst. B.). A ist in Ligroin schwer, in Benzol und gewöhnlichem Alkohol nur beim Erhitzen, in absolutem Alkohol leicht löslich. Aus 95%igem Alkohol kommt die Substanz in derben Kristallen von Rhomboëderform heraus. Smp. 130°.

B erweist sich bei weiterer Reinigung als mit A identisch. Wenn man B in Äther wieder zu lösen sucht, bleibt ein Rückstand, den man sofort aus Alkohol umkristallisieren kann. Der in Lösung gegangene Teil wird durch Zusatz von Ligroin kristallinisch erhalten und durch weitere fraktionierte Kristallisation aus wässrigem Alkohol gereinigt, bis der Smp. 130° erreicht wird.

0,1463 g Subst. gaben 12,8 ccm N (16°, 750 mm).

Ber. 10,02% N; Gef. 10,20% N;

entsprechend der Formel:



Man darf annehmen, daß die Verbindung aus einem primär entstandenen Ester sich durch Alkoholabspaltung gebildet hat. Da der Körper noch immer in verdünnten Säuren löslich ist, würde er die Annahme der obigen Formel II wesentlich stützen.

Die endgültige Konstitutionsbestimmung sollte durch Überführung in einen Diazofarbstoff ausgeführt werden.

Bei der Kuppelung des Diazokörpers mit β-Naphtol in alkalischer Lösung erhält man aber einen schwarzen wasserunlöslichen Körper und nur Spuren des roten Farbstoffs.

Es konnte gezeigt werden, daß die schwach gelbe Diazolösung bei bloßem Zusatz von Soda schon diese dunkle Fällung gibt, die in allen organischen Lösungsmitteln, selbst Pyridin schwer löslich ist.

Ebenfalls mißlang der Versuch zur Charakteristik der fraglichen Diamidosäure, die beiden Diazogruppen mittels der Sandmeyerschen Reaktion durch Chlor zu substituieren. Die erhaltene Substanz konnte nicht hinreichend gereinigt werden.

(Farbstoffkuppelung mit Schäffersäure.)

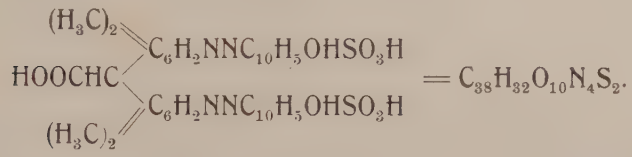
Schließlich wurde ein analysenfähiger Farbstoff auf folgendem Wege erhalten.

0,65 g Di-vic-m-xylidin-essigsäure werden in 4 g Wasser + 2 g konz. HCl gelöst, diazotiert; diese Flüssigkeit gießt man langsam unter Kühlen in eine Lösung von 1,5 g Schäffersäure und 3 g fester Soda in 30 g Wasser. Das Natronsalz des Farbstoffs fällt zum größeren Teil sofort aus, der Rest unter Zusatz von Kochsalz. Die freie Farbsäure wird wie üblich

gefällt, beim schwachen Erhitzen ballt sich dann die Substanz zu filtrierbaren Flocken zusammen.

Kristallinisch konnte die Farbsäure nicht erhalten werden. Vor der Analyse muß sie vorsichtig getrocknet werden, da sie hygroskopisch ist.

Entsprechend der Formel

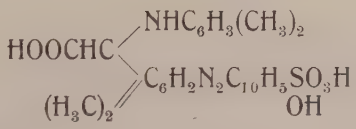


$= C_{38}H_{32}O_{10}N_4S_2.$

0,2483 g Subst. gaben 14,8 ccm N (14,5°, 750 mm)

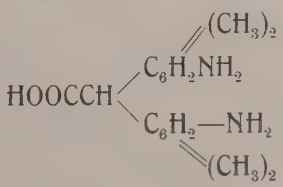
Ber. N 7,308 %
Gef. N 6,99 %.

Ein Farbstoff für obige Formel I hätte nach der Zusammensetzung



einen Gehalt von 7,9 % N.

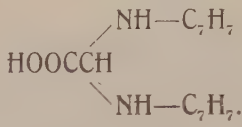
Der Gegensatz in den beiden theoretischen Werten ist bei einem Farbstoff des alsbald beschriebenen Ortho-Toluidinderivates noch größer, sodaß zu der Summe der hier aufgezählten Tatsachen noch die Analogie mit diesem Körper als Beweis für die Struktur



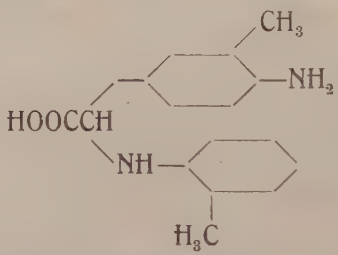
hinzukommt.

Die Einwirkung von Dichloressigsäure auf Ortho-Toluidin.

In seiner ersten Mitteilung „über die Einwirkung von Dichloressigsäure auf aromatisch substituierte Amine" zog P. J. Meyer (l. c.) an erster Stelle das o-Toluidin zur Untersuchung heran und gibt dem aus Alkohol umkristallisierten Reaktionsprodukt die Formel:



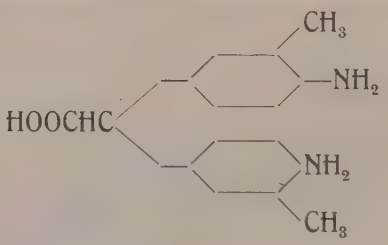
Beim Studium derselben Substanz kommt J. Ostromisslensky[1]) zu der Annahme einer einseitigen Umlagerung im Molekül und gibt der Verbindung entsprechend der Formel



I.

den Namen: o-Methyl-amido-phenyl-o-toluidoessigsäure.

Nach einem halben Jahr kommt Ostromisslensky auf das Thema zurück[2]) und vervollständigt seine Arbeit durch eine Untersuchung, ob nicht eine Formel II möglich sei:



[1]) Berl. Ber. **40**, 4972 (1907).
[2]) Berl. Ber. **41**, 3027 (1908).

Er stellt schließlich diese Formel auf, nachdem er die Untersuchung mittels einer noch nicht genügend ausprobierten Methode von Th. Zerewitinoff[1]) durchgeführt hat.

Hierauf sagt er aber merkwürdigerweise: „Die Verbindung stellt somit (in Übereinstimmung mit der von mir schon früher geäußerten Annahme) unzweifelhaft die α-Methylamidophenyl-o-toluidoessigsäure dar.“ Eine Verbindung von der Formel II heißt aber ohne Zweifel: pp'-di-o, o'-Methyl-amidodiphenylessigsäure und dies ist auch tatsächlich das Reaktionsprodukt, wie wir an den folgenden Erscheinungen sehen, die in vieler Beziehung mit dem vic. m-Xylidinderivat korrespondieren.

Identisch mit dieser Substanz ist übrigens auch das Produkt, das man bei Einwirkung von Döbnerscher Glyoxylsäurelösung auf o-Toluidin (in Essigsäure gelöst) erhält.

Reaktion.

Nach Ostromisslensky wurden 51,5 g Toluidin mit 15 g $Cl_2CHCOOH$ in einem Kolben 12 Stunden lang erhitzt. Das mit 500 ccm siedenden Wassers behandelte Reaktionsgemisch bildet eine flockige Substanz, die mit 50 ccm Alkohol erhitzt wird (19 g).

Aus dem Alkoholfiltrat wurde nach Vorschrift Ostromisslenskys durch Zusatz von viel Wasser der angebliche

---

[1]) Th. Zerewitinoff (Berl. Ber. **40**, 2023 [1907]) hat gezeigt, daß die von Grignaud (Compt. rend. **134**, 849) und L. Tschugaeff (Berl. Ber. **35**, 3912 [1902]) ausgearbeitete präparative Reaktion:

$$CH_3MgJ + ROH = MgJOR + CH_4$$

zu einer quantitativen Bestimmungsmethode der OH-Gruppe verwendet werden kann, bei der die Menge des gebildeten Methans gemessen wird. Berl. Ber. **41**, 2239 (1908) hat er dies auch für andere „aktive Wasserstoffatome“ enthaltende Gruppen empfohlen, besonders für die primären Basen. Da aber das als Lösungsmittel angewandte Pyridin selbst reagiert, und so einerseits empirische Korrekturen notwendig werden, andererseits er selbst Ausnahmen für seine Regel gefunden hat, gewährt diese Methode keine genügende Sicherheit.

Imasatinkörper gefällt (1 g). Beim Trocknen im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$ sinterte er zusammen und wurde schwarz. Durch Fällen mit Wasser aus einer nochmaligen Lösung in Alkohol konnte sein Aussehen nicht verbessert werden. Die Substanz läßt sich weder umkristallisieren, noch konnte sie als Isatinderivat charakterisiert werden.

Die Säure ist in einem kleinen Überschuß von Pyridin schon in der Kälte löslich, in Eisessig nur bei schwachem Erwärmen, schwer löslich in Alkohol und Xylol. Aus Alkohol erhielt ich sie farblos. (Smp. 236 statt 239 240° nach Ostromisslensky.)

Benzoylierung.

Das Produkt der Benzoylierung nach Schotten-Baumann wurde ähnlich wie bei derselben Reaktion der Di-xylidinessigsäure erhalten. Es ist in Aceton und Alkohol durch Erwärmen in Lösung zu bringen.

Aus Toluol- und Xylolfiltraten (in denen sie, wie auch in Chloroform, schwer löslich ist), fällt sie sofort amorph aus. Aus Aceton konnte sie durch Zusatz von Xylol und Abdampfen des ersteren in kristallinischen Körnern erhalten werden, die zwischen 242° und 243° schmelzen.

0,1699 g gaben 11 ccm N (16°, 761 mm).

Für den Monobenzoylkörper:

$C_{23}H_{22}O_3N_2$: Ber. N 7,50%
Gef. N 7,65%.

Auch Ostromisslensky will in seiner ersten Arbeit einen Monobenzoylkörper erhalten haben, der auffallenderweise schon bei 110° schmilzt.

Die von ihm angewandte Methode hat er den Arbeiten von E. Fischer entnommen.[1]) Er benzoylierte in $NaHCO_3$-Lösungen. Es gelang mir nicht, die Versuchsbedingungen zu finden, nach denen ein so niedrig schmelzender Körper

[1]) Berl. Ber. **32**, 2453 (1899).

entsteht. (Bei Ostromisslensky fehlen nähere Angaben.) Dagegen kommt man auf folgende Weise zu definierbaren Produkten.

$^1/_2$ g Substanz wurde in 10 g Wasser und fester Soda gelöst, dann Bikarbonat und 1 g Benzoylchlorid zugegeben; es bildete sich ein schwer lösliches Produkt, welches allmählich kristallinisch wurde. Die filtrierte und mit kaltem Wasser gewaschene Substanz löst sich zum Teil in heißem Wasser (Rückstand A), durch Säure wird die freie Verbindung ausgefällt, die sich als identisch mit dem vorher beschriebenen Monobenzoylkörper erwies.

Der Rückstand A wird beim Stehen in Eisessiglösung allmählich kristallinisch und ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Essigester und Toluol. Die Substanz beginnt gegen 170° zu sintern, ist bei 180° geschmolzen unter schwacher Gasentwickelung, wird wieder fest und verflüssigt sich gegen 239° zum zweiten Mal.

Die Substanz löst sich in rauchender HCl nur schwierig und scheint mit dem, wie nachstehend beschrieben, aus Pyridinlösung erhaltenen Anhydrobenzoylkörper identisch zu sein. Durch Kochen mit starker Essigsäure geht sie in die Monobenzoylverbindung über.

Die Benzoylierung in Pyridin wurde, wie S. 16 beschrieben, auch hier ausgeführt.

Die erhaltene Substanz wird mit Wasser gewaschen, im Mörser mit verdünnter Natronlauge verrieben, am Wasserbad die letzten Spuren von Pyridin vertrieben. Sie ist im allgemeinen schwer löslich und kann nur aus heißem Eisessig kristallinisch erhalten werden (Smp. gegen 218°). Es sei hervorgehoben, daß die analoge Anhydrobenzoylverbindung des m-Xylidin-Derivates leichter rein zu bekommen ist, und daß ich Schwierigkeiten hatte, brauchbare Analysenwerte zu erhalten.

0,1509 g Substanz gaben 10,5 ccm N (18°, 753 mm)

$C_{23}H_{20}O_2N_2$: Ber. N 7,87%
Gef. N 8,09%.

Der unzweideutige Beweis für das Vorhandensein zweier Amidogruppen gelang durch Darstellung von Farbstoffen, wenn auch erst nach Überwindung einiger Schwierigkeiten.

Schon ein einfacher Diazotierungsversuch zeigt, daß 1 Mol. Diamidosäure 2 Mol. HNO_2 verbrauchen, weshalb schon die Anwesenheit einer Imidogruppe ausgeschlossen ist, da in diesem Falle (wie das Verhalten der Di-p-Anisidoessigsäure bezeugt) keine Nitrosaminbildung erfolgt.

Über ähnliche Unregelmäßigkeiten beim Verkuppeln des Diazokörpers mit β-Naphtol, wie ich sie bei dem Produkte aus vic. m-Xylidin beobachtet habe, wurde schon für o-Toluidin von Ostromisslensky berichtet. Während aber dieses eigentümliche Verhalten auf die Imidogruppe (nach Formel I, S. 18) zurückgeführt wurde, ist Ostromisslensky beim Aufstellen der Formel II auf diesen Punkt nicht mehr zurückgekommen.

Wie S. 18 erhielt ich auch hier bei Zusatz von Soda zur Diazolösung einen schwarzen Niederschlag. Wenn aber Soda durch Alkali ersetzt wird, erhält man bloß eine Verdunkelung der Lösung. Diese (bei der aus vic. m-Xylidin erhaltenen Säure nicht vorhandene) verschiedene Wirkung von Soda und Alkali gab die Möglichkeit den Farbstoff herzustellen, der aber von einer Verunreinigung nicht zu befreien war, sodaß der ohnehin zufälligerweise hier nicht beweisende Stickstoffwert nur knapp erreicht werden konnte.

Es zeigte sich, daß bei schnell kuppelnden Phenolen die Farbstoffbildung nicht mehr von jener anderen nicht näher aufgeklärten Reaktion überholt wird.

Schäffersäure und R-säure liefern Kombinationsprodukte, deren N-Zahlen die Struktur normaler Azofarbstoffe beweisen.

(Di-tolylessigsäure-o-disazo-R-säure.)

Ähnlich wie β-Naphtol zeigte auch G-Salz Unregelmäßigkeiten beim Kuppeln mit dem diazotierten Kondensationsprodukt des o-Toluidins: es entsteht ein indifferentes unlösliches Produkt.

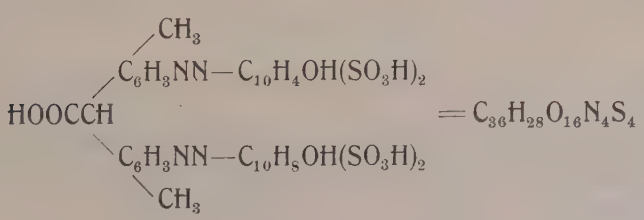
R-Säure, die aus einer konzentrierten wässrigen Lösung des technischen Natriumsalzes durch Fällen mit Salzsäure als schwach gefärbter Kristallbrei erhalten wird, erwies sich als brauchbar.

0,4 g der p,p'-Diamido-o-o'-methyl-diphenylessigsäure werden in wässriger salzsaurer (1,5 g konz. HCl-)Lösung diazotiert; R-Säure wird im Überschuß (5 g) angewandt und wie üblich durch Soda (2 g) in Wasser (100 g) gelöst. Durch Zugießen der ersten Lösung zur zweiten entsteht eine tiefrote Färbung. Nach einer Stunde wird das Natriumsalz mit Kochsalz gefällt; aus seiner wässrigen Lösung wird die freie Säure durch Versetzen mit konz. HCl erhalten, die aber so gefällt nicht filtrierbar ist; durch Erhitzen kann man die Farbsäure trotz der anwesenden Salzsäure wieder in Lösung bringen und erhält beim Abkühlen bisweilen eine kristallinische Abscheidung. Jedenfalls muß man das Umfällen wiederholen, bis die Substanz hellrot und in flockigen Aggregaten herauskommt, um beim Absaugen ein klares Filtrat zu erhalten.

Von den organischen Lösungsmitteln besitzt nur Alkohol lösende Kraft; doch erhält man bei Kombination mit anderen Solventien nur amorphe oder gar ölige Produkte.

Zur Analyse wurde die nochmals aus stark verdünnter wässriger Lösung gefällte Farbsäure im Vakuum über Alkali und nachher am Wasserbad (mit besonderer Vorsicht, da die Substanz merklich hygroskopisch ist) zu konstantem Gewicht getrocknet.

Entsprechend der Formel



$= C_{36}H_{28}O_{16}N_4S_4$

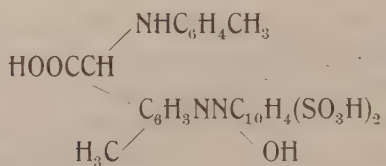
Ber. 6,24% N.

0,2487 g Substanz gaben 12,15 ccm N (14,5°, 749 mm).

Gef. 5,72% N.

Die Differenz darf wohl einem Wassergehalt zugeschrieben werden.

Hätte die ursprüngliche Substanz die Zusammensetzung einer nur einseitig umgelagerten Säure, dann müßte der Farbstoff 7,22% N enthalten nach der Formel



$= C_{26}H_{23}O_9N_3S_2.$

(Kuppelung mit Schäffersäure).

1,34 g Säure wurden diazotiert, wozu 2 Mol. Nitrit erforderlich sind und in eine Lösung von 5 g Schäffersäure + überschüssiger Soda in 100 ccm Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Natronsalz wurde in heißem Wasser gelöst, die freie Säure ausgefällt, abgesogen und mit verdünnter HCl nachgewaschen. Versetzt man eine alkoholische Lösung mit Äther, so fällt die Substanz erst amorph aus, wird aber allmählich kristallinisch.

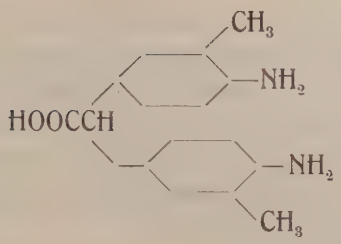
0,1287 g Subst. gaben 8,3 ccm N (754 mm, 13,5°).

Gef. 8,04% N.

Ber. für $HOOCCH\left(C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\N_2C_{10}H_5\end{matrix}\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix}\right)_2 = C_{36}H_{28}O_{10}N_4S_2.$

Ber. 7,57% N.

Die Diazotierbarkeit der ursprünglichen Säure und ihre Farbstoffe sind sichere Beweise für die Struktur der obigen Formel II:



Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin.

Auf das Kondensationsprodukt des Anilins, wie man es nach der Vorschrift G. Hellers erhalten kann, werden wir später zurückkommen.

Hier handelt es sich um eine von J. Ostromisslensky[1]) unter den von P. J. Meyer eingeführten Bedingungen vollzogene Synthese.

20 g Dichloressigsäure wurden mit 56 g Anilin am Wasserbade ca. 4 Stunden erhitzt. Das kristallinische Reaktionsprodukt hat eine gelbe Färbung, die ihm Ostromisslensky nicht nehmen konnte, aber in der Konstitution einer pp'-Diamido-diphenylessigsäure keine Begründung findet.

Es zeigte sich, daß die einmal aus heißem Alkohol umkristallisierte Substanz aus einer wässrigen Lösung eine AgCl-Fällung gibt. Eine Probe wird im Vakuum über Alkali konstant getrocknet und diese Reaktion unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure quantitativ durchgeführt.

I. 0,2008 g Subst. gaben 0,1124 g AgCl
0,2468 g „ „ 0,1403 g AgCl.

$C_{14}H_{15}N_2O_2Cl$: Ber. Cl = 12,72 %
Gef. Cl = 13,84 %; 14,05 %.

Die Differenzen erklären sich daraus, daß der Substanz eine geringe Menge des neutralen Salzes des Esters anhaftet, welcher sich beim Erhitzen der alkoholischen Lösung bildet.

[1]) Berl. Ber. **41**, 3022 (1908).

Die Angabe Ostromisslenskys, daß das alkoholische Filtrat Imesatin als Nebenprodukt enthält, welches bei Verdünnung auf 800 ccm mit Wasser flockig in schwankenden Mengen ausfällt, muß dahin berichtigt werden, daß in der Fällung (1 g, dagegen 20 g als Hauptprodukt) nur Spuren von Imesatin mittels der Thiophenreaktion nachgewiesen werden konnten.

Das salzsaure Salz wurde ein zweites Mal aus möglichst wenig Alkohol umkristallisiert, doch war es nicht farblos zu erhalten. Man darf es übrigens nicht lange an der Luft stehen lassen, sonst wird es in Alkohol viel schwerer löslich — doch kann der Fehler durch Zusatz von einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure wieder gut gemacht werden.

Da in dem Reaktionsprodukt also nicht, wie Ostromisslensky angenommen hat, die freie Säure vorliegt, sondern deren salzsaures Salz, aus dessen wässriger Lösung man mit Natriumacetat die freie Säure nicht fällen kann, mußte ein anderer Weg zu ihrer Darstellung gesucht werden.

Das Natriumsalz, das man farblos erhalten kann, sollte dazu dienen.

(pp'-Diaminodiphenylessigsaures Natrium).

Die (wie oben angegeben) 2mal umkristallisierte Substanz wurde mit Wasser etwas angefeuchtet, in wenig verdünnter Natronlauge gelöst und mit konzentrierter das Salz kristallinisch gefällt, welches (es ist in Alkohol schon in der Kälte löslich) auf die gleiche Weise ein zweites Mal behandelt ganz farblose Blättchen gab. Als ich bei späteren Versuchen größere Mengen des Salzes aus nur einmal umkristallisierter Säure darstellte, leistete es einer vollständigen Reinigung schon hartnäckigeren Widerstand.

Ferrocyanwasserstoffsaures Salz.

0,5 g des Natronsalzes wurden in 50%iger Essigsäure gelöst und die gelbe Lösung mit $K_4Fe(CN)_6$ versetzt. Nach

einigem Stehen schieden sich gelbe pfriemförmig verwachsene Nadeln aus. Dieselben gaben mit Wasser, in dem sie auch in der Hitze schwer löslich sind, gewaschen und zur Konstanz getrocknet entsprechend der Formel

$$HOOCCH\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\ C_6H_4NH_2\end{matrix}\cdot H_4Fe(CN)_6$$

folgenden Stickstoffwert:

0,0526 g Substanz gaben 11,2 ccm N (23°, 755 mm).

Ber. N 24,50%
Gef. N 24,35%.

Daß gegenüber fremden Säuren eine Amidogruppe stärkere Basizität zeigt, sahen wir schon beim salzsauren Salz; daß von den vier H-Atomen der Ferrocyanwasserstoffsäure nur eines als Wasserstoffion auftritt, ist auch nicht ungewöhnlich.

Diamido-diphenylessigsäure.

Da kein schwerlösliches Baryumsalz erhalten werden konnte, mußte das Natriumsalz verarbeitet werden. Letzteres (ganz farblos) wurde in Wasser gelöst und mit Essigsäure übersättigt. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade fielen schwachgelbe Blättchen aus, die leicht löslich sind in Alkohol und Aceton, schwerer in Wasser, in geringerem Grade in Chloroform und Toluol. Aus letztgenanntem Lösungsmittel konnte die Säure aber farblos erhalten werden (mikroskopische Nädelchen). Beim Erhitzten wird sie bei 188° gelb, schmelzflüssig bei 195/196°. Wenn man nicht von ganz reinem Natriumsalz ausgeht, erhält man ein Produkt, das wohl denselben Smp. besitzt, dem aber eine gelbliche Färbung nicht zu nehmen ist.

0,2377 g Sbst. gaben 23,6 ccm N (17°, 759 mm).
0,1951 g „ „ 0,4921 g CO_2; 0,1003 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$: Ber. C 69,42% H 5,75% N 11,67%
Gef. 68,79% 5,80% 11,57%.

Die freie Säure, deren Konstitution durch den dargestellten Farbstoff sichergestellt ist, wird von Natriumacetatlösung aufgenommen. Eine wässrige Lösung des salzsauren Salzes gab deshalb nur eine schwache Trübung bei Zusatz von Na-Acetat. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Eindampfen am Wasserbad deutliche Blättchen der pp-Diamidodiphenylessigsäure aus.

(Benzoylierung.)

Es wurde nach Schotten-Baumann die Dibenzoyl-pp'-diaminodiphenylessigsäure und in Pyridinlösung der Anhydrobenzoylkörper erhalten.

1 g des Natriumsalzes wurde in 3 g Wasser gelöst, mit 3 g konz. Natronlauge versetzt und 2 g Benzoylchlorid zugegeben, wodurch allmählich Ausscheidung eines kristallinischen Natronsalzes erfolgte.

$$NaOOCCH\begin{cases} C_6H_4NHCOC_6H_5 \\ C_6H_4NHCOC_6H_5. \end{cases}$$

Es wurde in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure die freie Säure flockig gefällt, die in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin schwer, in Alkohol und Aceton recht leicht löslich ist. Eine alkoholische Lösung wird in der Hitze mit Wasser versetzt; beim Abkühlen fiel der Körper wieder aus, aber nicht kristallinisch. Doch war eine größere Reinheit erzielt worden; um ihn in Aceton und Alkohol in Lösung zu bringen, war längeres Erhitzen nötig. Als nun zu einer solchen Acetonlösung 2 Volumina Toluol zugesetzt, durch Erhitzen das Aceton bis zur beginnenden Trübung verjagt wurde, erhielten wir eine feinkristallinische Substanz, die bei 256° unter Bräunung schmelzflüssig wird.

0,1179 g gaben 6,52 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{28}H_{22}O_4N_2$: Ber. N 6,22%
Gef. N 6,44%.

Die Benzoylierung in Pyridin wie S. 16 und 23 ausgeführt. Aus Acetessigester wurden kugelige Aggregate erhalten, die gegen 228° schmelzen.

0,1000 g gaben 7,5 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{20}H_{16}N_2O_2$ (Formel S. 14): Ber. N 8,88%
Gef. N 8,58%.

Zu diesen beiden Benzoylkörpern kommt als dritte für die Konstitutionsfrage maßgebende Tatsache der β-Naphtoldisazofarbstoff hinzu.

(Farbstoff.)

1 g des Natriumsalzes der Diamidoessigsäure wurde in 10 g Wasser gegeben mit 2 ccm konz. Salzsäure versetzt, die diazotierte Säure mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol vermengt, (2 g Ätzkali, 20 g Wasser, 1 g β-Naphtol). Auch Ostromisslensky hat den dunkelrot ausfallenden Farbstoff dargestellt, gibt aber ganz andere Löslichkeitsverhältnisse an als hier gefunden wurden. Namentlich ist die Angabe, daß der Körper aus alkoholisch-ätherischen Lösungen auskristallisieren soll (in langen Nadeln) unrichtig. Vollständige Lösung konnte nie erreicht werden. Wasser und Ligroin wurden überhaupt nicht gefärbt, intensiv rot Benzol und Pyridin, schwächer Eisessig, Alkohol und Äther. Eine feinkristallinische Abscheidung konnte nach einigem Warten erhalten werden, wenn zu einer heiß gesättigten und filtrierten Pyridinlösung heiße 50%ige Essigsäure getan wurde.

0,1257 g Sbst. gaben 11,9 ccm N (21°, 757 mm)

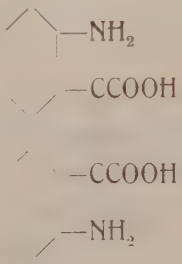
$C_{34}H_{24}N_4O_2$: Ber. N 10,15%
Gef. N 10,69%.

G. Heller[1]) hat zuerst am Anilin und m-Toluidin einen Reaktionstypus beobachtet, für den noch eine Zahl weiterer

[1]) Ann. **332**, 254 (1904).

Fälle namentlich unter den Derivaten des Anilins aufgefunden wurden.

Den Verbindungen hat G. Heller die Struktur von Stilbenderivaten zugeschrieben:



welche Annahme bewiesen wurde einerseits durch die Analyse und das Auftreten von Isomeren, andererseits durch die Möglichkeit, dieselben Körper im Falle des Anilins aus dem anilglyoxylsauren Anilin zu erhalten.

$$2C_6H_5N = CHCOOH = 2H_2NC_6H_4CCOOH$$

Dieses Salz wurde von G. Heller[1]) bei der Einwirkung Döbnerscher[2]) Glyoxylsäurelösung auf Anilin erhalten. Ostromisslensky[3]) kommt bei der Wiederholung zu etwas anderen Resultaten; wir wollen daher im folgenden Abschnitt die Untersuchungen über die Darstellung und die Konstitution des glyoxylsauren Anilins ergänzen uud des weiteren noch einige Versuche mitteilen, welche geeignet sind die obige Stilbenformel noch weiter zu stützen.

Einwirkung von Glyoxylsäure auf Anilin.

Nach der Vorschrift G. Hellers wird eine kalte durch Kochen einer wässrigen Lösung von dichloressigsaurem Kali

[1]) Ann. **332**, 278 (1904).
[2]) Ann. **311**, 130 (1900).
[3]) Berl. Ber. **41**, 3029 (1908).

mit Kaliumacetat und Abfiltrieren des gebildeten KCl erhaltene Flüssigkeit mit 2 Mol. essigsauren Anilins versetzt; sie trübt sich nach einiger Zeit und es kristallisieren dünne, farblose Nadeln aus einer Verbindung, die als anilglyoxylsaures Anilin angesprochen wurde:

$$C_6H_5N = CHCOOH \cdot H_2N \cdot C_6H_5.$$

Ostromisslenski kommt bei der Wiederholung der Reaktion zu einem anderen Resultat, gibt aber selbst an, daß das Produkt vor der Untersuchung sich verändert hatte. Die ursprünglich farblose Fällung wurde bei ihm im Exsikkator innerhalb fünf Tagen gelb und erwies sich dann als nicht mehr einheitlich.

Bei der Reproduktion der Reaktion fand ich, daß man beim Außerachtlassen gewisser Kautelen von allem Anfang ein gelbliches Produkt erhält, das beim Trocknen sehr bald vollständig gelb wird. Beständig weiß fiel die Substanz aus beim Arbeiten mit gekühlten verdünnten Lösungen und Vermeidung eines Überschusses von Essigsäure. So wurden 2 g einer etwa 50%igen Döbnerschen Lösung mit 10 g Wasser verdünnt und mit einer Lösung von essigsaurem Anilin versetzt, die durch Lösen von 2 g Anilin in 10 ccm Wasser mit einigen Tropfen Eisessig erhalten wurde; die Fällung hatte die gewünschten Eigenschaften.

(Konstitution).

Wenn das primär erhaltene Reaktionsprodukt die ihm von G. Heller zugeschriebene Konstitution

$$C_6H_5N = CHCOOH \cdot NH_2C_6H_5$$

besitzt, so müssen sich die beiden Anilingruppen verschieden leicht abspalten lassen. Dieser Gegensatz ist auch tatsächlich vorhanden.

Zuerst mußte eine Methode zur Bestimmung von Anilinsalzen in wässrigen Lösungen ausprobiert werden. Am geeignetsten erwies es sich, den Diazofarbstoff des R-Salzes[1])

[1]) Berl. Ber. **22**, 1004 (1889).

zu wägen: 0,7198 g Anilin wurden in Wasser mit 3,5 g konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht, diazotiert und zu 200 ccm einer R-Salzlösung (32 g eines 55%igen technischen Präparates in 1000 ccm Wasser) gegeben. Der dick ausfallende rote Farbstoff hatte bei 120° getrocknet ein Gewicht von 3,13 g; in Bezug auf die angewandte Anilinmenge wurden also 435,3% Farbstoff gefunden, während nach der Formel

$$C_6H_5NNC_{10}H_4(SO_3Na)_2OH$$

464,4% berechnet waren.

1 g der zu untersuchenden Substanz wurde in kalter, konz. Sodalösung gelöst, wobei Anilin abgespalten wird, wie der charakteristische Geruch zeigt. Die angesäuerte Lösung wird diazotiert und wie angegeben der Farbstoff gefällt.

In bezug auf die angewandte Menge des Anilinsalzes gefunden 172% (1,72 g) Farbstoff; berechnet 182,7% bei Abspaltung einer Anilingruppe.

Eine Identifikation des hier gewogenen Farbstoffes mit dem der Vorprobe durch Schmelzpunktsbestimmung war infolge zu großer Hitzebeständigkeit unmöglich. (Aus demselben Grunde auch nicht durch Smp.-Bestimmung der durch Behandeln mit Salzsäure erhaltenen Farbsäuren). Dagegen gaben 2%ige Färbungen auf Wolle gleiche Nuancen. 5 g Wolle entzieht einer Lösung von 0,1 g Farbstoff in 100 ccm Wasser + 5 ccm 10%ige Schwefelsäure beim einstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade fast vollständig den roten Farbstoff.

Die zweite Anilingruppe konnte nicht quantitativ abgespalten werden. Mehrere Male wurden abgewogene Mengen des Salzes mit etwa 4 Molen HCl am Rückflußkühler erhitzt und das gebildete Anilin als Farbstoff gefällt. Wir hätten die doppelte Menge (365%) gegenüber dem vorangehenden Versuch erhalten müssen, wenn beiderseits Zersetzung stattfinden würde (gefunden ca. 230%). Die 2%ige Färbung gab eine mit den vorhergehenden identische Nuance.

(Diamidostilbendikarbonsäure).

Oben wurde schon hervorgehoben, daß G. Heller diese Substanz auf zweierlei Weise erhalten hat. Ich habe sie für die folgenden Versuche aus der Anilglyoxylsäure bereitet. Man erhält[1]) bei halbstündigem Erhitzen des Anilinsalzes mit verdünnter Essigsäure ein gelbes Pulver, das als die eine der beiden Isomeren identifiziert wurde (l. c.).

In der obigen Strukturformel der Verbindung ist die Stellung der Amidogruppen noch ungewiß. Da die dargestellten p- und m-Verbindungen[2]) sich nicht als mit dieser Substanz identisch erwiesen haben, hat G. Heller die o, o-Stellung der NH_2-Gruppen sehr wahrscheinlich gemacht. Die Synthese eines solchen Körpers war nicht möglich.

Ich habe nun den Versuch gemacht, die Formel weiter zu stützen durch Umwandlung der Substanz in bekannte Verbindungen, was aber mißlungen ist. Der Versuch sollte zur Diamidodiphenylbernsteinsäure führen. Das Produkt einer Reduktion in alkalischer Lösung ist unbeständig, es oxydiert sich wieder. Dagegen erhielt ich bei der Reduktion mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung einen luftbeständigen Körper: ein nicht umkristallisierbares Zinksalz, das aus der sauren Lösung gelblich gefärbt mit Natriumacetat gefällt wird.

Jedenfalls spricht dieses Verhalten für das Vorhandensein einer Doppelbindung.

Diese Stilbenderivate tauchten während dieser Untersuchungen öfters auf. In einigen Fällen konnten sie mit Sicherheit als solche angesprochen werden.

Einwirkung von Dichloressigsäure auf vic.-o-Xylidin.

Die Reaktion wurde mit dem gleichen Ansatz, wie beim vic.-m-Xylidin durchgeführt. Während des 24 stündigen Erhitzens auf dem Wasserbade bildet sich ein dickes Öl, von dem die

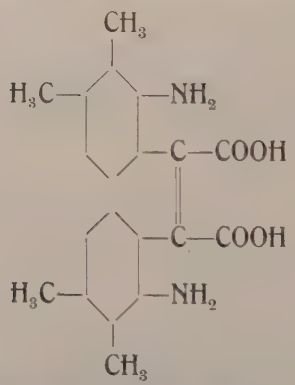
[1]) Ann. **332**, 278 (1904).

[2]) Ann. **332**, 258 (1904); **358**, 351 (1907).

wässrige Lösung abgegossen wird. Nach sorgfältigem Waschen mit Wasser wird der Rückstand mit Äther und verdünnter Sodalösung behandelt. Im ersteren befindet sich dann unverbrauchte Base, aus der wässrigen Schicht wird nach Abfiltrieren von einer geringen unlöslichen Verbindung mit Essigsäure ein dunkelgelber flockiger Niederschlag gefällt (4,5 g).

Die Substanz ist verhältnismäßig leicht löslich in Eisessig und Pyridin, in heißem Alkohol oder Aceton, unlöslich in Wasser, Chloroform, Toluol. Die Säure hat ihrem äußeren, sowie ihrem chemischen Verhalten nach eine Ähnlichkeit mit dem Einwirkungsprodukte von Dichloressigsäure auf Anilin, wie es unter denselben Bedingungen von G. Heller dargestellt wurde.

Da so ein Gemisch von Isomeren der entsprechenden Stilbendikarbonsäuren vorliegen muß, ist es erklärlich, daß es nicht gelungen ist, durch Umkristallisieren einen charakterisierbaren Körper zu erhalten. Die gelbe Säure wurde nochmals in verdünnter Sodalösung gelöst und nach Filtrieren mit Essigsäure wieder gefällt. Die etwas dunkler gefärbte Substanz gab bei der Analyse Werte entsprechend der Formel:



0,1398 g Subst. gaben 9,40 ccm N (13°, 757 mm).
0,1640 g „ „ 0,4100 g CO_2; 0,0930 g H_2O.

$C_{20}H_{22}O_4N_2$: Ber. C 67,75% H 6,258% N 7,99%
Gef. C 68,18% H 6,34% N 7,92%.

(Darstellung des as-1,2,4-o-Xylidins.)

Zur Reduktion von asymmetrischem Nitroorthoxylol wird in der Literatur[1]) die Anwendung von Zinn und Salzsäure empfohlen, doch fehlen Zahlenangaben. Ich erhielt so sehr schlechte Ausbeuten. Beim Erhitzen mit Zinnchlorür und Salzsäure am Rückflußkühler erzielte ich eine Ausbeute von 70%. 25 g des Nitrokörpers wurden mit 225 g konz. HCl und 150 g $SnCl_2$ erhitzt. Die beiden ersten Posten wurden portionsweise (3 mal) zugegeben. Jedesmal wurde so lange erhitzt, bis die ölige Schicht vollständig verschwunden war, zum Schluß noch eine weitere Stunde. Dann wird zuerst durch die saure, hierauf durch die alkalisch gemachte Lösung Wasserdampf geleitet. Das getrocknete Xylidin war sofort gebrauchsfähig.

(Reaktion.)

Es bildet sich eine ölige Schicht, die nach einigen Tagen erstarrt und welche nach Abgießen der Flüssigkeit zuerst mit Äther und nachher mit konz. HCl verrieben wird — wobei sich braune Flocken abscheiden, die löslich sind in kaltem Alkohol, Aceton, warmem Chloroform, etwas schwerer in Eisessig, schwer löslich in Äther, Ligroin, Toluol und Benzol. Die Substanz ließ sich auf keine Weise kristallinisch erhalten; selbst ganz langsam ausfallende Produkte zeigten unter dem Mikroskop moosartige Formen. Nach dem neutralen Charakter war es wahrscheinlich, daß ein Oxindolderivat vorliegt, das ähnlich den beiden m-Xylidinen[2]) mit Brom oder Jod oxydiert ein Isatinhomologes liefern müßte. Ich habe dieselben Versuchsbedingungen eingehalten, wie sie an zitierter Stelle zur Anwendung kamen, ohne daß man den erhaltenen Substanzen eine Veränderung anmerken konnte. Auf andere Weise ließ sich das ursprüngliche Reaktionsprodukt auch nicht charakterisieren, es enthält weder eine Säure noch eine primäre Base,

[1]) Jacobsen, Berl. Ber. **17**, 160 (1884).
[2]) Ann. **358**, 363 (1907).

noch eine Ketogruppe. Vorläufig läßt sich keine Möglichkeit ersehen, die Reaktion irgendwie zu interpretieren.

Die Versuche mit den Derivaten des Anilins waren wenig erfolgreich. Sie seien in der Reihenfolge, wie sie ausgeführt wurden, kurz protokolliert.

Zuerst wurden Proben von p-Chloranilin, p-, m- und o-Nitroanilin mit Glyoxylsäure angesetzt. Die Reaktionen wurden mit Eisessig-, sowie auch mit verdünnten Lösungen versucht, doch konnte nie eine Fällung wahrgenommen werden.

In neutralisierter $Cl_2CHCOOH$ wurden mit üblichem Ansatz Versuche gemacht mit p- und o-Nitranilin. Das letztere ist unter den drei Isomeren am stärksten basisch. Bei beiden konnten die Amine unverändert zurückgewonnen werden. Für die m-Verbindung dürfte dasselbe gelten.

Von den drei Phenylendiaminen reagiert die Orthoverbindung überhaupt nicht, während für die Reaktionsprodukte des Meta- und des Paraphenylendiamins die Stilbenstruktur wahrscheinlich ist.

Von dem letzteren, das nicht analysenfähig erhalten werden konnte, sei nur seine Unlöslichkeit in allen üblichen organischen Lösungsmitteln erwähnt und daß es ein leicht dissoziierendes schwefelsaures Salz bildet. Diazotiert bildet es bei Alkalizusatz einen Farbstoff.

(m-Phenylendiamin.)

Zum Ansatz wurden äquivalente Mengen von Base und Säure angewendet. Die Kondensation ist nach acht Stunden beendigt. Die ursprünglich klare Lösung trübt sich bald orange, aus einem sich niedersetzenden dunklen Öl scheiden sich zuletzt hellgelbe Flocken ab (Ausbeute 13,5 g). Mit heißem Wasser kann unveränderte Base ausgezogen werden.

Die Substanz ist wegen ihrer Unlöslichkeit in organischen Solventien (außer Eisessig) nicht umkristallisierbar. Alkali löst sie mit dunkelroter Färbung, nicht aber Soda oder Ammoniak. Nur ganz verdünnte Salzsäure vermag sie (schon

in der Kälte) klar aufzunehmen, während konz. HCl den Körper in der Hitze nur mühsam löst, welche Tatsache auf ein schwerlösliches salzsaures Salz hinweist.

Man schlemmt die Substanz in Wasser auf und bringt sie durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter HCl in Lösung, aus der man mit rauchender Salzsäure das Salz amorph fällt; man darf nur mit konz. HCl waschen, in verdünnter ist es nicht mehr beständig. Selbst nach fünfmaligem Umfällen konnte die Substanz nicht kristallinisch erhalten werden. Sie wurde über Alkali konstant getrocknet und analysiert.

0,1304 g Subst. gaben 15,5 ccm N (14°, 747 mm).
0,2141 g „ „ 0,3717 g CO_2; 0,0899 g H_2O.

$C_8H_9O_2N_2Cl$: Ber. C 47,86% H 4,52% N 13,3%
Gef. C 47,35% H 4,70% N 13,48%.

Entsprechend Zusammensetzung und Verhalten muß man die Stilbenformel annehmen.

$$(NH_2)_2C_6H_3C = CC_6H_3(NH_2)_2$$
$$\quad\quad\quad

der Ausbeute mit Äther 3 g eines Reaktionsproduktes, das keine NH_2-Gruppe besitzt, sehr schwer lösliche, aber nicht kristallinisch zu erhaltende Alkalisalze bildet; sein sonstiges Verhalten gibt keinen Anhalt zu einer Reinigung.

Das Kondensationsprodukt der p-Aminobenzoesäure verhält sich wie die als Stilbenderivate charakterisierten Verbindungen.

Ebenso Chlor(1)-diamino(2,4)-benzol; sein Produkt liefert ein Natriumsalz, Benzoylkörper und ein Pikrat.

Auch der Substanz aus p-Amidophenol, das selbst in Pyridin und Eisessig unlöslich ist, muß die analoge Struktur zugeschrieben werden.

Die Reaktionen mit p-Phenetidin und p-Anisidin verlaufen nicht einheitlich.

In der Literatur sind noch Beispiele einer fünften Form der Umsetzung zwischen Dichloressigsäure und aromatischen Basen angeführt: Oxindol-Derivate.

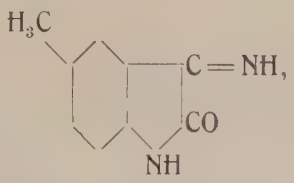
Wenn mir auch nur ein einziger Fall dieser Art begegnet ist (das ψ-Cumidin), so will ich doch kurz berichten, wie sich die Auffassung dieser Produkte entwickelt hat.

P. J. Meyer[1]) hat im p-Toluidin die erste so reagierende Base gefunden. G. Heller[2]) erhielt dann aus dem 1,3,4 m-Xylidin und dem 1,3,5 m-Xylidin die analogen Produkte.

Das Paradigma dieser Reaktion war das p-Toluidin. P. J. Meyer erhielt bei dessen Kondensation ein Produkt von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O$, während er eine Verbindung $C_{16}H_{18}N_2O_2$ erwartet hatte. Er schließt daraus, daß Oxydation und Wasserabspaltung stattgefunden habe. Nach ihrem Ver-

[1]) Berl. Ber. **16**, 2261 (1883).
[2]) Ann. **358**, 363, 367 (1907).

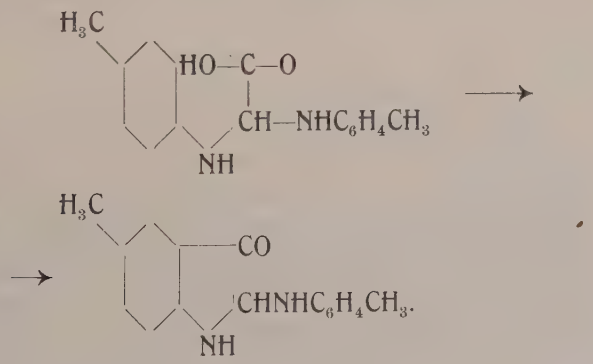
halten spricht er die Substanz als einen Abkömmling des p-Methylimesatins an



in dem das am doppelt gebundenen Stickstoff sitzende Wasserstoffatom aromatisch substituiert ist; doch kann er keine Konstitutionsformel geben, da er nicht feststellen kann, an welchem Kohlenstoff des Fünfringes das Stickstoffglied gebunden ist.

C. Duisberg[1]) gelang es vor allem das erste noch nicht oxydierte Reaktionsprodukt $C_{16}H_{16}N_2O$ zu isolieren, dem er mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitution eines p-Toluylamido-p-methyloxindols zuschreibt, während er als Konkurrenzformel die Möglichkeit der Abstammung vom Indoxyl in Betracht zieht.

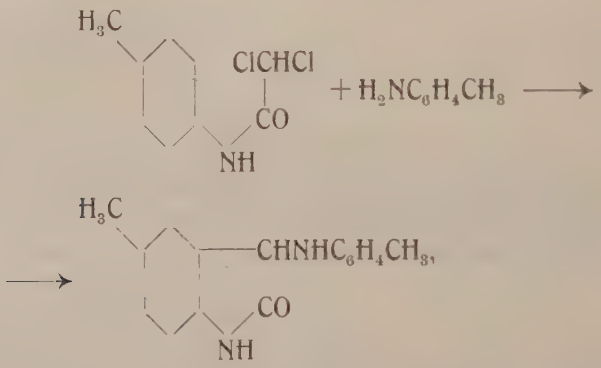
Im letzteren Falle[2]) müßte folgende Reaktion vor sich gegangen sein:



[1]) Berl. Ber. **18**, 190 (1885).

[2]) l. c. S. 195.

C. Duisberg hält es aber für wahrscheinlicher, daß aus einem Dichloracettoluid sich folgendermaßen der Oxindolabkömmling bildet:



obwohl es ihm nicht gelungen war, in dem Reaktionsprodukte Anteile dieser Phase des Toluids aufzufinden.

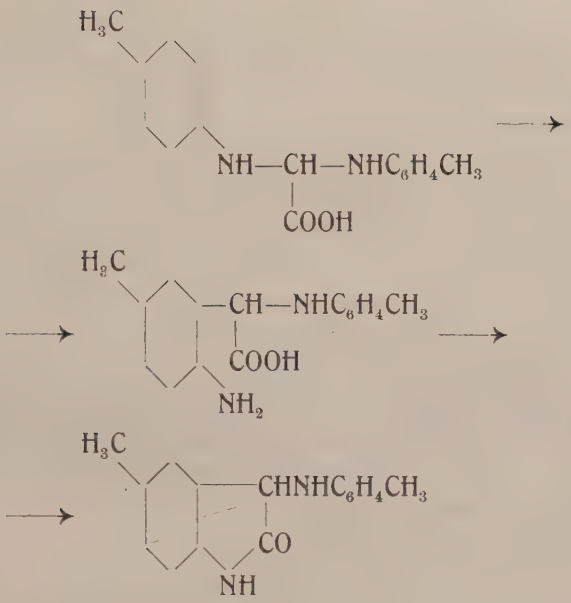
G. Heller[1]) konnte aber zeigen, daß aus dem Dichloracettoluid sich sehr leicht der zugehörige Imesatinkörper beim Erhitzen mit weiterem p-Toluidin bildet.

Ferner erklärt G. Heller auf der Basis des so bewiesenen Duisbergschen Reaktionsschemas die Verschiedenheit im Verhalten der Homologen des Anilins gegenüber Dichloressigsäure mittels einer Molekularschwingungstheorie.

Anders als C. Duisberg und G. Heller will Ostromisslensky[2]) den Reaktionsmechanismus konstruieren. Nach ihm bildet sich auf jeden Fall zuerst eine Diimidoessigsäure, die entweder unter p-Umlagerung in eine Diaminoessigsäure übergeht (wie Anilin, o-Toluidin, vic.-m-Xylidin) oder bei besetzter p-Stellung (wie beim p-Toluidin) unter Orthoumlagerung folgendermaßen weiterreagiert:

---

[1]) Ann. **332**, 248, 260 (1904).
[2]) loc. cit.



Der einfachste Maßstab für die Brauchbarkeit einer Theorie dürfte wohl die Möglichkeit sein, auf Grund derselben die Tatsachen (a priori) vorauszubestimmen.

Im 1,3,5-Xylidin, das, wie G. Heller gezeigt hat, unter den üblichen Bedingungen den Oxindolringschluß bildet, liegt ein Fall vor, den man nach dem Reaktionsschema Ostromisslenskys nicht voraussehen konnte; denn in diesem Falle müßte Ostromisslensky eine Orthoumlagerung trotz freier p-Stellung annehmen.

Gleichwohl wollen wir die Wahrscheinlichkeit einer solchen Orthoumlagerung noch weiterhin prüfen; denn wenn wir auch der Einfacheit halber für ein einheitliches Reaktionsprodukt einer Kondensation einen einheitlichen Reaktionsverlauf annehmen müssen, so dürfen wir es doch nicht für unmöglich halten, daß analoge Produkte auf verschiedene Weise entstehen.

1. Wenn eine Orthoumlagerung, wie Ostromisslensky richtig annimmt, so schwer erfolgt, müßte man doch nament-

lich in den nach G. Heller erhaltenen Reaktionsprodukten noch unveränderte Diimidoessigsäuren vorfinden, — was aber nicht der Fall ist.

2. Die bis jetzt einzige derartige Säure, die Di-p-anisidoessigsäure, zeigt keine Neigung zu einer orthoständigen Umlagerung im Gegensatz zu einem einfachen Methanderivat, dem Methylen-di-p-tolylimid.

Zum Schluß will ich noch auf die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen der Basizität der Amine und ihrer verschiedenen Reaktionsweise mit Dichloressigsäure hinweisen.

Bredig[1]) hat aus Leitfähigkeitsbestimmungen berechnet, wievielmal stärker die Amine basisch sind als Wasser. In folgenden wenigen Zahlen sticht das p-Toluidin hervor, das auch unter den vier Basen das einzige ist, welches mit Oxindolringschluß reagiert.

Anilin	$41 \cdot 10^3$
o-Toluidin	$29 \cdot 10^3$
m-Toluidin	$55 \cdot 10^3$
p-Toluidin	$132 \cdot 10^3$

Wie weit dieser Parallelismus geht, bleibt einer weiteren Untersuchung vorbehalten.

Einwirkung von Dichloressigsäure auf ψ-Cumidin.

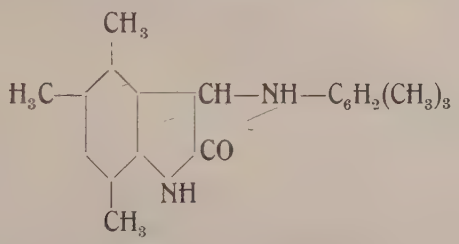
1. Kondensation.

6,5 g Dichloressigsäure wurden mit KOH neutralisiert, hierauf 7 g Natriumacetat, 14 g Base und 50 g Wasser zugewogen. Nach 24stündigem Erhitzen am Wasserbad haben sich kristallinische Klumpen einer roten Substanz gebildet. Sie wird weder von verdünntem Alkali noch von Salzsäure angegriffen und konnte daher mit verdünnter HCl zur Entfernung des nicht angegriffenen ψ-Cumidins behandelt werden. Kristallinisch konnte der Körper aber noch nicht erhalten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 332 (1894).

werden. Er war zwar schon bedeutend heller gefärbt, aber fast farblos wurde er erst durch Erhitzen mit Äther am Wasserbade (9 g Ausbeute). In heißem Toluol löst er sich nur in einem Überschuß, etwas leichter in Xylol; die Abscheidungen beim Erkalten sind aber nicht kristallinisch. Im Äthylenbromid und Essigester wurden zwei Lösungsmittel gefunden, aus denen die Substanz herauskristallisierte: mikroskopische, farblose, lange Nädelchen. Ich habe das erstgenannte Solvens benutzt; die erhaltene Substanz zersetzt sich gegen 205°.

Analyse und weiteres Verhalten bestätigen die Annahme, daß ein Trimethylphenyl-trimethylphenyloxindol vorliegt.



0,0763 g gaben 6,3 ccm N (16°, 749 mm)

$C_{20}H_{24}N_2O$: Ber. N 9,11%;
Gef. N 9,40%.

2. Oxydation zu Trimethylimesatin.

1,6 g des Oxindolderivates wurden in 40 g Eisessig gelöst, 1,3 g Jod zugegeben und auf dem Wasserbad erwärmt, über Nacht stehen gelassen und früh eine weitere Stunde erhitzt, dann portionsweise mit Wasser versetzt. Die abgesetzte (schwarz-grüne) Trübung zeigt sich unter dem Mikroskop kristallinisch: lange, gekrümmte, spießartige Nadeln. Zur ersten Reinigung wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, aus dem Filtrat mit konz. HCl eine rote Fällung erhalten. Die Substanz ist in heißem Alkohol schwer löslich, ebenso in

Wasser und Benzol, in heißem Xylol mit gelber Farbe löslich, in Eisessig beim Erwärmen leicht löslich. Aus Xylol, sowie aus verdünnter Essigsäure ist das Isatin in feinen, makroskopischen roten Nadeln zu erhalten. Smp. 276°.

Reaktionen.

Der Isatinring ist gegen Alkali beständiger als beim einfachen Isatin, in der Kälte findet keine Aufspaltung statt, erst gegen 50° wird die Verbindung unter Rotfärbung aufgenommen,[1]) welche ziemlich rasch, ähnlich wie beim gewöhnlichen Isatin, in gelb übergeht. Beim Ansäuern schließt sich der Ring wieder und es kristallisiert das Trimethylisatin wieder aus.

Mit konz. Schwefelsäure bildet es eine rubinrote Lösung, die sich beim Schütteln mit Benzol (Thiophenreaktion) verdunkelt und über Schwarzbraun, Olivengrün in Blaugrün übergeht. Doch geht die Farbänderung bedeutend langsamer als beim gewöhnlichen Isatin vor sich.

Chromoisomerie konnte nicht beobachtet werden.

0,1131 g gaben 7,3 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{11}H_{11}O_2$ N: Ber. N 7,41%
Gef. N 7,63%.

3. Das Hydrazon

bildet sich leicht beim Mischen der 50%igen essigsauren Lösungen des Isatins und Phenylhydrazins in Form gelber Flocken. Aus der beim Erhitzen leicht erhältlichen alkoholischen Lösung scheidet es sich in pfriemförmigen Nädelchen aus. In kaltem Aceton, heißem Xylol und Toluol leicht löslich; aus den beiden heißen Lösungen erhält man beim Erkalten hellgelbe mikroskopische Nädelchen in guter Ausbeute, die bei 246° zusammenschrumpfen und bei 248° schmelzen.

---

[1]) Das gleiche Verhalten ist beim 2,4,5-Tribromisatin von E. Grandmougin beobachtet worden. Berl. Ber. **43**, 940 (1910).

0,0683 g Subst. gaben 8,8 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{17}H_{17}N_3O$: Ber. N 15,05%;
Gef. N 15,32%.

Die Einwirkung von as-Dichloraceton auf aromatische Basen.

Als einziges positives Resultat erzielte ich bei diesen Versuchen das Osazon des Methylglyoxals, als Kondensationsprodukt zwischen Dichloraceton und Phenylhydrazin.

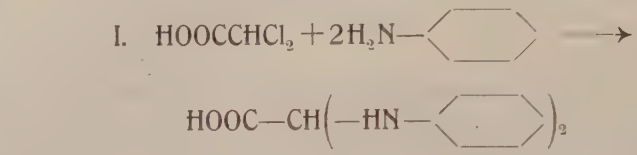
(Anilin gibt hier ähnliche Produkte, wie sie G. Heller bei der Reaktion mit Dichloressigsäure erhalten hat).

1 g $Cl_2CHCOCH_3$ wurde in 20 g absolut. Alkohol gelöst und 2,5 g (3 Mol.) Phenylhydrazin zugewogen. Letzteres bildete sofort salzsaures Salz in glänzenden Blättchen. Nach 1 bis 2 Tagen wird abgesaugt, die ganze Abscheidung in 100 ccm Wasser erhitzt, wonach 1 g einer flockigen Verbindung zurückbleibt. Sie ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht, nur in Ligroin schwer löslich. Aus Äther und Ligroin wird die Verbindung durch Vertreiben des ersteren in gelben Körnern erhalten, die beim Erhitzen am Wasserbad verwittern. Smp. 147,5°.

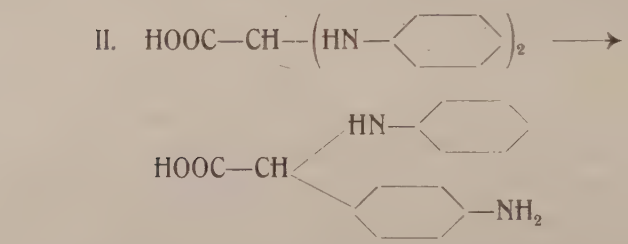
Es liegt das bekannte Osozon vor:

$$\begin{array}{l} CH_3CCH = N \cdot NHC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

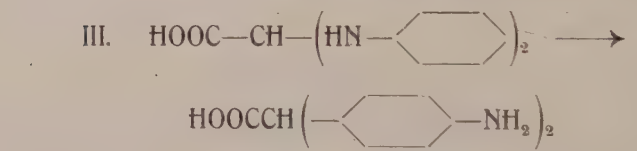
gegeben werden, wie sie auch schon G. Heller[1]) in seiner letzten Veröffentlichung geliefert hat:



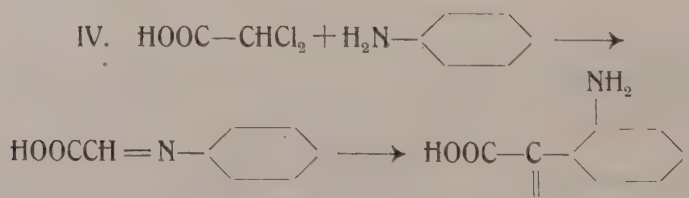
Die Reaktion erfolgt beim p-Anisidin.



(Eine solche Verbindung ist bis jetzt nicht gefunden worden.)



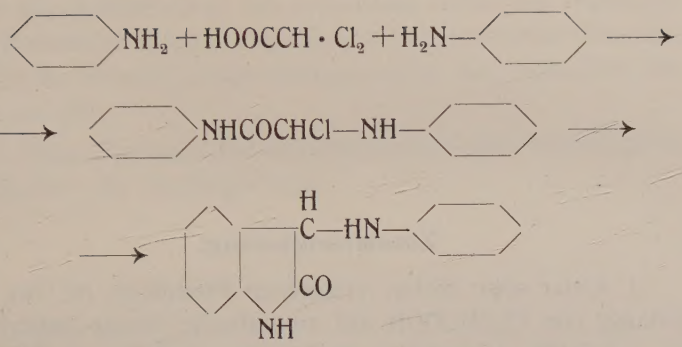
o-Toluidin, p-Xylidin, vic.-m-Xylidin, Anilin (in Anwesenheit von HCl).



Anilin, m-Toluidin, o-Xylidin 1,2,3.

---

[1]) Ann. **358**, 353 (1907).

V. 

p-Toluidin; m-Xylidin 1,3,4; m-Xylidin 1,3,5; ψ-Cumidin

Zusammenfassung.

1. Unter allen bisher erhaltenen Produkten bei der Einwirkung von $Cl_2CHCOOH$ auf aromatische Amine besitzt das aus p-Anisidin dargestellte, die Diimidoessigsäure, als Diimidoverbindung die einfachste Struktur, welche vor allem aus der Nichtdiazotierbarkeit dieser Substanz geschlossen wurde.

2. vic.-m-Xylidin liefert sowohl mit Dichloressigsäure als auch mit Glyoxylsäure eine Di-p,p'-amido-divic.m,m'-methyldiphenylessigsäure, aus welcher ein Dibenzoyl-, ein Anhydrobenzoyl- und ein Anhydrokörper dargestellt wurden. Die Konstitution ist mittels des Disazo-Schäffersäure-Farbstoffes erwiesen worden.

3. Die analoge Struktur besitzt im Gegensatz zu früherne Annahmen der aus o-Toluidin erhaltene Körper. Es konnten der Schäffersäure- und der R-Säurefarbstoff analysiert werden.

4. Das von J. Ostromisslensky erhaltene Einwirkungsprodukt von Dichloressigsäure auf Anilin ist nicht die freie pp'-Diamidodiphenylessigsäure, sondern deren salzsaures Salz, aus dem die freie Säure über das Natronsalz zu erreichen ist. Unregelmäßigkeiten der Diazolösungen, wie im Falle 2 und 3, sind hier nicht zu beobachten. Der β-Naphtolfarbstoff ist leicht zu erhalten.

5. Die Konstitution des von G. Heller dargestellten anilglyoxylsauren Anilins wurde bestätigt durch das Verhalten der Verbindung gegenüber Soda und Salzsäure. Im ersten Fall wird ein, im zweiten werden zwei Äquivalente Anilin abgespalten.

6. Die Kondensation mit ψ-Cumidin liefert ein Trimethylphenyltrimethylimesatin, aus dem durch Oxydation das entsprechende Trimethylisatin erhalten wurde, das seinerseits ein Hydrazon gibt.

7. Phenylhydrazin und asymmetrisches Dichloraceton geben das Osazon des Methylglyoxals.

Vita.

Ich, Salo Aschkenasi, mosaischer Konfession, bin am 9. Juni 1888 als Sohn des Kaufmanns Julius Aschkenasi in Warschau geboren. Nach erhaltenem Elementarunterricht besuchte ich das Real- und Obergymnasium in Gablonz, das ich im Jahre 1906 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Winter-Semester 1906/07 bezog ich behufs Studiums der Naturwissenschaften die Universität Leipzig und hörte daselbst die Vorlesungen bezw. besuchte Praktika der Herren Professoren und Dozenten: Beckmann, Böttger, Brahn, Fischer, Heller, Le Blanc, Rassow, Rinne, Sieverts, Wiener und Zirkel.